

**ÜÇÜNCÜ A QRUP ELEMENTLƏRİNİN XALKOGENİD
VƏ XALKOHALOGENİDLƏRİNİN
FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

**S.M.HACIYEV, A.L.MUSTAFAYEVA,
L.P.QULIYEVA, E.F.XƏLİLOVA, N.C.MUSAYEVA**

Əsas məqsəd $A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI}$ və $A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI} C_{k_3}^{VII}$ ikili və üçlü birləşmələrin elektron diaqramları ilə, yəni enerji baxımından kvaziatomların A^{III} , B^{VI} , C^{VII} , (A^{III} -Ga, İn, B^{VI} -S, Se, Te; C^{VII} -F, Cl, Br, I) valent elektronlarının enerjilərinə görə fiziki-kimyəvi xassələrin əlaqəli dəyişməsi, elementlərin yerinə görə funksional asılılığa gətirilməsi müqayisəli analizlə tədqiq edilməsidir.

Əvvəlki işlərdə [1-5] üçlü xalkohalogenidlərin əmələ gəlməsi mümkünlüyü, davamlılığı, bir çox fiziki-kimyəvi xassələri onların tərkib kvaziatomlarının valent elektronlarının enerjisinə görə, yəni Çebişev əmsallarına görə məlum Kutolin [6, 7] üsuluna əsasən tədqiqi nəticələri göstərilən elmi-ixtisaslı ədəbiyyatlarda nəşr edilmişdir.

Bu istiqamətin inkişafı təklif olunan [1, 6] modelin kvaziatomların kondensləşmiş fazalarda, xüsusən kristallarda-zonalararası keçidlərdə elektron diaqramlarının quruluşu [2, 11], kimyəvi rabitənin təbiəti, həmin birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri, onların sintezi şəraiti baxımından əsaslı elmi əhəmiyyət kəsb edir.

Elektron zonaları üçün Fermi [6, 7] səthinə yaxın intervalda kulon xassəli potensialın (W) Şredinger tənliyinin sadələşmiş forması:

$$W = -\frac{z}{R} + (A_1 + \frac{z}{R_1}) \exp(-\frac{z}{R_1}) \quad (1)$$

haradakı, A, R termləri (l-əsas kvant ədədləri) elə dəyişir ki, birinci ionlaşma potensialı daha dərinə olan elektron səviyyələri üçün təcrübi qiymətlərə yaxınlaşır.

Elektron diaqramlarının valent səviyyələrində sıxlığı Ga, İn, S, Se, Te, F, Cl, Br, I kvaziatomları [1, 6, 7] üçün analizi göstərir ki, bu atomların valent elektronları əsasən s_0 , p_0 , $d_{0,1}$, zona səviyyələrində yerləşirlər. Odur ki, elektronların p-dən d-zonasına keçidi onların p-zonadan tam keçidi ilə, lakin həmin elektronların d-zonada paylanması p-elektronlarının kombine edilməsi təbiətinə (In və Ga, xalkogenidlər) malik olurlar. Elementin sıralarda sayı əddi z artdıqca s-, d-zonalarına malik kvaziatomlar üçün onların elektronları daha aşağı enerjili səviyyələrdə sıfıra yaxın səviyyəyə nisbətən yerləşməsinə uyğun gəlir [6, 7].

Fermi enerjisinin dəyişikliyi xarakteri yuxarıda göstərilən

elementlərin kvaziatomları üçün fasiləli artımla dəyişməsi göstərir ki, bu səviyyəyə qədər zonaların dolması bəsit olaraq bir sərbəst atom üçün deyil, atomlar ansambli üçün baş verir. Bu xarakterli dəyişmə elektromənfiliyə kəskin təsir edir, belə ki, metal atomları üçün ikiyə vurulmuş elektromənfilik lokallaşmış [8] elektronların cəminə yaxın qiymət verirsə, qeyri-metallar üçün bu ədəd kəskin fərqlənir. Bu nəticə xalkogenidlərin kvaziatomların uyğun valent səviyyələri üçün cədvəl 1-də əyani olaraq sübut olunur.

Cədvəl 1

Elektromənfiliyin elementlərin kvaziatomları üçün qiymətləri
 X_{KV} -elektron diaqramlarına [2] əsasən; X_B -Batsanova [8] görə;
 X_S -Sandersona [7] görə

Kvaziatomlar	X_{KV}	X_B	X_S	$\sqrt{X_B \cdot X_S}$
Ga	1,5	1,6	2,16	1,859
In	1,5	1,7	1,81	1,754
Tl	1,5	1,4	1,90	1,630
S	2,55	2,6	2,50	2,549
Se	2,55	2,4	2,69	2,540
Te	2,55	2,1	2,24	2,116
O	3,00	3,5	3,33	3,413
F	4,00	3,9	3,92	3,909
Cl	3,50	3,1	3,15	3,124
Br	3,06	2,9	2,96	2,929
I	2,50	2,6	2,46	2,529

Valent elektronları s, p, d səviyyələrində enerjilərini (E_k) atomların kvaziatomları üçün K-kvazi moment (impuls) kondensləşmiş halda birinci, ikinci və üçüncü Brüllion zonalarında Fermi səviyyəsində nəzərə alınsa onda elektronların enerjiyə görə paylanma diaqramını aşağıdakı tənliyə görə hesablamaq olar:

$$E_k = \beta_1 P_{0(k)} + \beta_2 P_{1(k)} + \beta_3 P_{2(k)} \quad (2)$$

haradakı, β_1, β_2 və β_3 -Çebışev polinomları-əmsalları olub invariant, xətti və kvadratik dəyişikliyin uyğun qiymətləridir:

$$P_{0(k)} = 1; P_{1(k)} = k - 7; P_{2(k)} = k^2 - 14k + 35$$

Bu qayda ilə hesablamalara əsasən alınan nəticələrə görə qurulan elektron diaqramlarının $E = f(k)$ [1, 2] analizi əsasında sərbəst-kvaziatomlar və birləşmədə atomlar üçün xassələrin müqayisəsindən (cədvəl 2) aşağıdakı nəticələrə gəlirik:

1.Çebışev əmsallarına görə qabaqcadan birləşmənin əmələgəlmə, onun tərkibi [11] və fiziki-kimyəvi xassələrini proqnozlaşdırmaq [3-5] mümkünlüyü.

2.Riyazi asılılıqla qabaqcadan kompyüter təcrübəsi ilə fiziki-kimyəvi xassələrin qiymətlərini, texnoloji amillərin (t, p, c_i) birləşmənin quruluşu və kvaziatomların valent zonaları xarakterindən asılılığını hesablamaq mümkünlüyü.

Cədvəl 2-də Çebışev əmsallarının atomlar üçün xalkohalogenidlərdə (surətdə) və sərbəst atomlarda (məxrəcdə) qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 2

Kvaziatomlar üçün Çebişev əmsalları

Birləşmə	Səviyyə	β_1	β_2	β_3
InSBr	3P ₀ (S)	$\frac{-0.0438}{-0.079}$	$\frac{0.00565}{0.011}$	$\frac{-0.00012}{-0.001}$
	4P ₁ (Br)	$\frac{-0.17154}{-0.261}$	$\frac{0.02903}{-}$	$\frac{-0.00586}{-0.005}$
	4P ₀ (Br)	$\frac{-0.24231}{-0.299}$	$\frac{0.04085}{0.052}$	$\frac{-0.00814}{-0.0011}$
	4d ₀ (In)	$\frac{-0.22692}{-}$	$\frac{0.04255}{-}$	$\frac{-0.01057}{-}$
InSeBr	3P ₀ (Se)	$\frac{-0.17923}{-0.253}$	$\frac{0.02976}{0.043}$	$\frac{-0.00570}{-0.008}$
	4P ₁ (Br)	$\frac{-0.17462}{-0.261}$	$\frac{0.02958}{0.046}$	$\frac{-0.00599}{-0.009}$
	4P ₀ (Br)	$\frac{-0.23231}{-0.299}$	$\frac{0.03936}{0.052}$	$\frac{-0.00794}{-0.0011}$
	4d ₀ (In)	$\frac{-0.2231}{-}$	$\frac{0.04162}{-}$	$\frac{-0.01034}{-}$

Yuxarıdakı qaydalara görə hesablanmış sıxlığın müxtəlif xalkogenidlər üçün qiymətləri cədvəl 3-də verilmişdir. Bu cədvəldə hesablanmış nəticələrlə müqayisəsi üçün bəzi məlum təcrübə qiymətlər də verilmişdir.

Cədvəl 3

Xalkogenidlərin xüsusi çəkiləri

$A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI}$	$D (q \cdot sm^{-3})$ Təcr. Hesab.		$A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI}$	$D (q \cdot sm^{-3})$ Təcr. Hesab.	
Ga ₂ S ₃	3.750	3.696	In ₂ S ₃	4.610	4.549
Ga ₂ Se ₃	5.200	4.936	In ₂ Se ₃	5.670	5.816
Ga ₂ Te ₃	5.580	5.418	In ₂ Te ₃	5.790	6.271
GaS	3.916	4.659	InS	5.189	5.085
GaSe	5.030	5.081	InSe	5.550	5.507
GaTe	5.440	5.233	InTe	6.290	5.599

Eyni üsulla xalkogenidlərin fiziki-kimyəvi xassələri hesablanmışdır. Alınmış nəticələr $[A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI}]$:

1. Ərimə temperaturu:

$$[T_{f(k)}] = 29222,6 \cdot k_1 x_1 + 161484,2 k_1 x_4 - 9901,4 k_1 x_{11} - 233,9 k_2 x_{22} - 28,1 k_1 x_{27} + 750,9$$

2. Xarakterik Debay temperaturu:

$$T_{D(k)} = 43,2 k_1 x_{27} + 5,6 k_2 x_{28} - 1270,4 k_1 x_3 + 520,7$$

3. Standart izobarik istilik tutumu:

$$C_{p,298}^0 \left(\frac{c}{mol \cdot K} \right) = 25,73 \cdot k_1 \cdot x_8 + 49,6 \cdot k_2 \cdot x_{22} - 1004,5 \cdot k_1 x_6 - 14,89$$

Verilmiş tənliklərdə x_i Çebişev əmsalları olub xalkogenidlərdə kvaziatomların uyğun energetik səviyyələrdə valent elektronlarının enerjilərini xarakterizə edir.

Analoji üsulla $A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI} C_{k_3}^{VIII}$ -xalkogenidlərin sıxlıqları hesablanmış

və təcrübi nəticələrlə müqayisəli şəkildə cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4

$A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI} C_{k_3}^{VII}$ - tipli xalkogenidlərin bəzilərinin sıxlıqları

$A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI} C_{k_3}^{VII}$	D ($q \cdot sm^{-3}$)		$A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI} C_{k_3}^{VII}$	D ($q \cdot sm^{-3}$)	
	Təcr. [9, 10]	Hesab		Təcr.[9, 10]	Hesab
GaOCl	2.990	3.118	InSCl	3.680	3.724
GaOI	3.160	3.341	InSI	3.980	3.947
GaSF	5.0	5.053	InSeF	5.210	5.347
GaSCL	2.960	3.339	InSeBr	4.950	4.491
GaSBr	3.340	3.419	InTeCl	4.600	4.715
GaSeCl	3.540	4.026	InTeBr	4.450	4.715
GaTeCl	4.190	4.249	InTel	4.920	4.996
GaTeBr	4.170	4.330	Ga ₉ S ₈ Cl ₁₁	2.520	9.413
GaTel	4.800	4.553	Ga ₉ S ₈ Br ₁₁	3.200	3.295

Eyni kompüter təcrübələri ilə Çebışev əmsalları əsasında daha mürəkkəb fiziki-kimyəvi xassələrin də bu üsulla proqnozlaşdırılması sübuta yetirilmişdir.

1. Standart əmələ gəlmə entropiyası:

$$S_{298}^0 \left(\frac{c}{molK} \right) = 45680 k_2 x_{20} - 2,585,5 k_2 X_{11} - 1610,5 k_2 X_{18} + 29,2$$

2. Standart əmələgəlmə entalpiyası:

$$-\Delta H_{298}^0 \left(\frac{kc}{mol} \right) = 8239,3 k_1 x_3 + 46728 k_1 x_4 - 231 k_2 x_{22} - 17,7 k_2 x_{27} + 8638,3 k_1 x_8 - 73,97$$

Beləliklə, alınmış nəticələrin müqayisəli analizi nəticəsində belə bir mühüm yekuna gəlik ki, bu sinif birləşmələrin sintezi texnologiyasında qabaqcadan proqnozlaşdırma məlum simmetriya prinsipinin bir formasının tətbiqini sübut etmiş olur. Bu simmetriya modelinə isə proseslərin – birləşmələrin sintezi, dissosiasiyasında qabaqcadan xassələrin təyini, tərkibin məqsədyönlü seçimi, fiziki-kimyəvi xassələrin lazımı istiqamətli seçimini mümkün edir.

Nəticə:

Bu qayda ilə alınmış nəticələrin analizi və təcrübi məlum qiymətlərlə müqayisəli analizi göstərir ki, birləşmənin tərkibi, sintezi şəraiti, davamlılığı, fiziki-kimyəvi xassələri modelləşdirmə-kompüter təcrübəsi üsulu ilə qabaqcadan 10-15% xəta ilə proqnozlaşdırıla bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Gadjiyev S., Kutolin S., Comptes rendus, Paris, 301, Serie 11, 1985, №5, p.255-257.
2. Gadjiyev S., Rzayeva T. "Diagrammes de la contribution des zones d'electroniques des $A_{k_1}^{III} B_{k_2}^{VI} C_{k_3}^{VII}$ ". Revue. Az.Rep. L.Zadeh Entern. Acad. Of Modern sci. Bacou2002, 01, p.54-56
3. Гаджиев С.М., Рзаева Н.А., Халилова Е.Ф., Мамедова Х.М., Руги Г. Термодинамические свойства халькогенидов галлия, индия, мышьяка, сурьмы и висмута. //Вақт univ. xəbərləri 2004, №1, s.28-31
4. Gadjiyev S.M., Mirzoyeva A.M., Musayeva N.C., Ruqi G. Computer forecast of the composition and physical-chemical properties of the

- chalkogenid halides by elements of the A^{III} group. XVIII Ulusal Kongres, Kars, 2004, p.681.
5. Гаджиев С.М., Рзаева Н.А., Халилова Э.Ф., Кулиева Л.П., Руги Г., Мирзоева А.М. Отклонение моделированных- расчетных и экспериментальных физико-химических свойств от их истинных значений. /Az.Resp. Elmi Konfr. məqalələr toplusu. Bakı 2004, s.197-201
 6. Кутолин С.А., Котюков В.А. // Изв. АН Неорг.Мат. 1979, 16, с.1389-1392
 7. Кутолин С.А., Чернобровкин Д.Н. Матер.редкозем.соед. М.: Металлы,1981, с.9 и с.161.
 8. Батсанов С.С. Электроотрицательность элементов и химической связи. Новосибирск: СО АН СССР,1962, 195 с.
 9. Nah H., Nickels W. // Z.anorg. allgem.chem.1962, 314, s.307-320
 10. Медведова З.С. Халькогенид. элементы IIIВ групп периодической системы Менделеева, М.: Наука, 1968, 130 с.
 11. Eyvazov E.Ə. Vərk cisimlər fizikası. Bakı, 2003, s.185-240

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ И ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IIIА ГРУППЫ

С.М.ГАДЖИЕВ, А.Л.МУСТАФАЕВА,
Э.Ф.ХАЛИЛОВА, Л.П.КУЛИЕВА, Н.Дж.МУСАЕВА

РЕЗЮМЕ

Основной задачей является исследование физико-химических свойств соединений $A_{R_1}^{III}B_{K_2}^{VI}$ и $A_{K_1}^{III}B_{K_2}^{VI}C_{K_3}^{VII}$ и взаимосвязь их с электронными диаграммами, то есть взаимного изменения свойств от энергии валентных электронов, составляющих указанные соединения квазиатомов, в зависимости от их расположения в периодической системе элементов, а также приведение данной зависимости к функциональной зависимости.

THE RESEARCH OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES ELEMENTS OF THE IIIA GROUP

S.M.QADJIYEV, A.L.MUSTAFAYEVA,
E.F.KHALILOVA, L.P.QULIYEVA, N.C.MUSAYEVA

SUMMARY

The primary goal is research of physics-chemical properties of connections and their interrelation with electronic diagrams, that is mutual change of properties from energy valent electron's components the specified connections kvaziatoms depending on their arrangement in periodic system of elements, and also reduction of the given dependence functional dependence.